

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003549644

WPI Acc No: 1982-97641E/198246

**Toner contg. polymeric binder - having carboxyl gps. crosslinked with metal cpd. or amine**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: MITSUHASHI Y; MURAKAWA K; UCHIYAMA M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3215550	A	19821111	DE 3215550	A	19820426	198246 B
JP 57178249	A	19821102	JP 8164939	A	19810427	198249
JP 57178250	A	19821102	JP 8164941	A	19810427	198249
JP 57178251	A	19821102				198249
GB 2101757	A	19830119	GB 8212073	A	19820427	198303
GB 2101757	B	19841121				198447
DE 3215550	C	19860703				198627
JP 88058352	B	19881115				198849
JP 89017579	B	19890331				198917

Priority Applications (No Type Date): JP 8164941 A 19810427; JP 8164939 A 19810427; JP 8164940 A 19810427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3215550	A	55		

Abstract (Basic): DE 3215550 A

Polymeric binder (I) used in a toner contains carboxyl gps. and has a Mw/Mn ratio of over 4.0. It is reacted with a crosslinker (II), pref. a decomposable metal cpd. (IIA), polyoxyethylene-alkylamine (IIB) or alkylpropylenediamine (IIC).

Pref. (I) is a vinyl polymer and can already be crosslinked. It is a soln. polymer with a gel content of max. 50% and a Tg of 50 deg.C or over. (IIA) has a decomposition temp. of 10-600 deg.C. The toner is produced by reacting (I) with (II), pref. with (IIA) at a temp. below its decomposition temp. or with (IIB) or (IIC), in the presence of a toner cpd. pref. a dyestuff or magnetic powder. Alternatively, (IIA) is mixed with a polymer contg. no COOH gps., then (I) is added and the mixt. is melt-kneaded so that (I) reacts with (IIA).

The toner is used for developing electrostatic charge images in electrophotography and electrostatic recording and printing processes and is esp. suitable for fixing with hot rollers. It fixes well and avoids the offset phenomenon.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-178250

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08  
C 08 F 8/42

識別記号

庁内整理番号  
6715-2H  
6946-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭56-64940  
⑰ 出 願 昭56(1981)4月27日  
⑱ 発 明 者 内山正喜  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内  
⑲ 発 明 者 三橋康夫  
東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内  
⑳ 発 明 者 村川和則  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内  
㉑ 出 願 人 キャノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号  
㉒ 代 理 人 弁理士 丸島健一

明 細 書

1 発明の名称

トナーの製造方法

2 特許請求の範囲

重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が4.0より大きくてカルボキシル基を有する重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめることを特徴とするトナーの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記像、静電印刷などにかける静電荷像を現像するためのトナーの製造方法に関するものであり、特に融ローラー定着に通したトナーの製造方法に関するものである。

従来、電子写真法としては米国特許第2297891号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー

像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などにより定着し転写物を得るものである。

上述の最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は加熱ローラーによる圧着加熱方式である。

加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対し融着性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シート of トナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は加熱ローラー表面と被定着シート of トナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の融着率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、加熱ローラー表面とトナー像とが溶融状態で加圧下で接触するためトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセ

ット現象を生じ、被定着シートを得ることがある。加熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えば、ローラー表面をトナーに対して摩擦性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き摩擦性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体が加熱により蒸発して使用者に不快臭を与えること及びオフセット防止用液体を供給するための装置が必要となるため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。それゆえ、オフセット防止用液体の供給によってオフセットを防止する方向は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット

性の高いトナーの開発が望まれているのが現状である。

特公昭 51-23354 号公報に記載されているように、このようなオフセット現象は低分子量樹脂を用いた場合に生じやすい。それゆえに同公報にも記載されているように架橋された樹脂を用いることによりオフセット現象を防止する方法が提示されている。本発明者らが検討したところ早く架橋された樹脂を作成しても必ずしも良好でないことがわかった。特に、架橋度を高くすると、バインダー樹脂中への顔料等の分散が悪くなり、トナー表面に顔料等が露出し、トナーの現像特性が低下し、さらに定着温度も上昇する。また、磁性トナーの場合には定着温度が上昇し、耐オフセット性が悪くなる等の問題がある。

また当然のことではあるが、トナーは定着特性以外にも耐ブロッキング特性・現像特性・転写性・クリーニング性等において優れていることが必要であるが、従来のトナーは下記のように

な欠陥を一つ又はそれ以上有していた。すなわち加熱によって比較的低い温度で容易に溶融するトナーの多くは野底中もしくは複写機内においてケークするか凝集しやすい。多くのトナーは環境の湿度変化によって、その摩擦電気的特性及び流動特性が不良になる。また多くのトナーでは、連続使用による繰り返しの現像によるトナー粒子とキャリアー粒子の衝突及びそれらと感光板表面との接触によるトナー、キャリアー粒子及び感光板の相互劣化によって、得られる画像の濃度が変化し、或いは背景濃度が増し、複写物の品質を低下させる。さらに多くのトナーでは、潜像を有する感光板表面へのトナーの付着量を増して、複写画像の濃度を増大させようとすると、通常背景濃度が増し、いわゆるカブリ現象を生じる。従って、種々のトナー特性が優れており、且つ熱ローラー定着法に適しているトナーが望まれている。

それゆえ本発明の目的は上述したトナーの欠陥を克服した、優れた物理的及び化学的特性を

有するトナーの製造方法を提供することにある。

本発明の目的は定着性が良好で特に耐オフセット性の良好な熱ローラー定着用トナーの製造方法を提供するものである。

更に、本発明の目的は、荷電性が良好でしかも使用中に常に安定した荷電性を示し、鮮明でカブリのない画像の得られる熱ローラー定着用トナーの製造方法を提供するものである。

更に、本発明の目的は、流動性に優れ、凝集を起さず、耐衝撃性にも優れている熱ローラー定着用トナーの製造方法を提供するものである。

更に、本発明の目的は、トナー保持部材或いは感光体表面への付着物の少ない熱ローラー定着用トナーの製造方法を提供するものである。

更に、本発明の目的は、磁性現像剤とした場合には、良好で均一な磁性を示し、熱ローラー定着が可能な磁性トナーの製造方法を提供するものである。

その特徴とするところは、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が 4 より大きくて

カルボキシル基を有する重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめるトナーの製造方法にある。

本発明を用いて製造された熱ローラー定着用トナーは物理的及び化学的特性に優れており、定着ローラー表面にオフセット防止用液体を塗布しない場合でもオフセットを生じることなく、良好な熱ローラー定着を行なうことができるので、定着装置を簡素・軽量化できる。さらに、安定で非常に優れた画像特性を有しているので、複写機の安定性及び信頼性を著しく向上することが可能になる。

すなわち、本発明に従って製造されたトナーでは、バインダー樹脂が分解性の金属化合物と反応して一種の架橋を施された状態になり、常温での機械的性質が改良され、耐衝撃性や強靱性に優れ、さらに、帯電特性も向上し、その結果、トナーとしての画像特性が改善される。さらに、本発明の製造方法では、バインダー樹脂と分解性の金属化合物との反応が殆んど進行し

ていない状態で、染料・顔料及び荷電制御剤等のトナー材料をバインダー用重合体中に分散するので、架橋度の高い架橋重合体中に染料・顔料等を分散するよりも、均一に分散することができ、その後、緩やかにバインダー用重合体と分解性の金属化合物との反応によりバインダー用重合体が所望の程度に架橋される。従って、本発明の方法に基づいて製造されたトナーでは、染料・顔料及び荷電制御剤等のトナー成分が均一にトナー中に分散されているので、トナーの比抵抗等の電気的特性及び帯電特性が安定し、トナーの画像特性が著しく向上する。また、本発明によるトナーでは、バインダー用重合体と分解性の金属化合物との反応による重合体の架橋反応が殆んど進行するので、製造工程中での架橋反応の制御が容易であり、所望の熔融粘度を有するトナーが得られやすい。

さらに、トナーのメルトインデックスが、日本工業規格の融可能性プラスチックの規格試験法 J18K7210 記載の装置を用いて温度 125 $^{\circ}$ C・荷

重 10 $\pm$ 0.5g の試験条件下で手動切り取り法で測定したとき、0.01 $\sim$ 10g/10min. の範囲にある場合、トナーの定着特性が優れ、熱ローラー定着器で定着すると、高温領域での耐オフセット性が著しく向上する。しかも、定着温度は対応する未反応重合体から作成されたトナーとほぼ同程度の定着温度を示す。特に、トナーのメルトインデックスが 0.1 $\sim$ 6g/10min. の範囲にあると、よりいっそう良好な結果が得られる。

本発明では重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が 4.0 よりも大きく (特に好ましくは 1.0 よりも大きい) かつ重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 100000 以上の重合体を用いるが、これを用いることにより分解性の金属化合物との反応によって所望の熔融粘度を持つ重合体を穏やかな反応によって容易に製造することができるので、所望の定着特性を有するトナーを安定に生産することができるのである。後に具体的に示すように  $M_w/M_n$  が 4.0 未満の重合体を用いると、分解性の金属化合物との反応によって所望

の定着特性を有するトナーを得るためには  $M_w/M_n$  が 4.0 以上の重合体を用いる場合に比べて、前記反応がより盛んに起こるように処方および製造条件を設定しなければならず、所望の定着特性を有するトナーを再現性良く安定に生産することが困難となる。

$M_w/M_n$  の値が 4.0 よりも大きく、 $M_w$  が 100000 よりも大きい重合体を作成する方法としては、周知の溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の重合手段を用いて合成でき、分子量の異なる数種の樹脂を溶解または熔融状態で混合する方法。重合反応の途中で反応温度を変化させて作る方法、開始剤や連鎖移動剤等を調合することによって製造する方法及び単量体から重合体を形成するときある程度の架橋を施して  $M_w/M_n$  と  $M_w$  とを大きくする方法等があるが、これらの製造法のうちでも、架橋の程度を低い範囲内に抑えて  $M_w/M_n$  を調整する方法が本発明に最も相応しい方法であり、それは重合反応系に多官能性のモノマーを微量添加することによって

達成される。

一方、バインダー用重合体を合成するプロセスとしては、溶液重合法が相応しい。なぜなら、乳法重合や懸濁重合法では連続相である水に界面活性剤や分散安定剤等の添加剤を使用してモノマーを乳化或いは分散して重合し、さらに塩類等を加えて重合体を回収しているため、得られた重合体は上記のような親水性の添加剤を含有している。このような親水性の添加剤がトナー中に存在すると、高圧下でトナーが致密して比抵抗の減少を招くなどトナーの電気的性質に悪影響を与える場合が多い。また、塊状重合法では、重合度が大きくなるとゲル効果等の問題が生じ、重合反応の制御が非常に難しい。

一方、溶液重合法では、一般に親水性の有機溶媒中で重合反応を行なうので、親水性の添加剤を必要とせず、さらに溶媒の存在により重合反応の制御が比較的容易になる。しかしながら、溶液重合法では、架橋度を大きくした場合、溶媒に不溶なゲルを生じて、重合反応の制御や重

合後の重合体の回収が困難になるといった問題点がある。したがって、上記のような問題点を生じない範囲内の架橋度を持つ重合体を溶液重合で合成し、さらに本発明に従って、溶液重合法によって作られた若干の架橋を持つ重合体と分解性の金属化合物とを製造工程中で反応させ、トナーの定着特性に相応しい溶融粘度を与える程度まで架橋度を大きくすることによって、前記した優れた特性を有する溶液重合法で作られる重合体をより簡便に熱ローラー定着用トナーに適用することが可能になる。

本発明において、 $M_w/M_n$ の値はゲル・ペーシェン・クロマトグラフィーによって測定した値から算出した。測定条件は、温度25℃で溶媒としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、試料濃度 $5\text{mg/ml}$ のテトラヒドロフランの試料溶液を0.5ml注入して測定する。なお、カラムとしては、 $10^5 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を連続に測定するために、市販のポリステレンゲルカラムを複数本組合せるのが良く、例え

ば、Waters社製の $\mu$ -Styragel 500、 $10^5$ 、 $10^6$ 、 $10^7$ の組合せや昭和電工社製のShodex A-802、803、804、805の組合せが良い。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリステレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリステレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^3$ 、 $2.1 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4$ 、 $1.75 \times 10^5$ 、 $5.1 \times 10^5$ 、 $1.1 \times 10^6$ 、 $3.9 \times 10^6$ 、 $8.6 \times 10^6$ 、 $2 \times 10^7$ 、 $4.48 \times 10^8$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリステレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

さらに、金属化合物によって架橋された重合体の中でも、ガラス転移温度が50℃以上にあるものが、現像器内でトナーの融解や感光体表面等への塗着等の問題を起さないで優れており、特に50℃から80℃にガラス転移温度のあるものがより好ましい。なお、重合体のガラス転

移温度は示差走査熱量計によって測定できる。

本発明の分解性の金属化合物と反応する重合体としては、カルボキシル基を含有する重合体があり、例えば、カルボキシル基を有するビニル系モノマーから合成された重合体等が用いられる。ビニル系重合体用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\gamma$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体などがあり、このようなモノマーを単独或いは混合して、他のモノマー共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。重合体中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合としては、0.1～30重量%が良好な結果を与え、0.5～20重量%の範囲にあると、特に好ましい結果が得られる。上記のようなカルボキシル基含有モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、

ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルナフタリン、アタリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクタール、アタリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクタール、アタリロニトリル、メタクリロニトリル、アタリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸の置換体；例えばマレイン酸ジブチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸のジエステル誘導体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなど

の芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアタリレート、エチレングリコールジメタタリレート、1,3-ブタンジオールジメタタリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物を単独若しくは混合物として用いることができる。前述のように分解性の金属化合物との反応によって架橋された重合体のガラス転移温度が50℃以上であるためには、未反応重合体のガラス転移温度が40℃以上にあるものが好ましい。

本発明で使用する分解性の金属化合物としては、次の金属イオンを含むものが使用でき、金属イオンとしては1個以上の原子価を有する金属のイオンがある。適当な1個金属イオンには $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ などがあり、適当な2個金属イオンは $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{2+}$ などである。また、

適当な3個の金属イオンには $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ などがある。上記のような金属イオンを含む化合物のうちでも分解性のものほど、良好な結果を与える。これは分解性のものの方が、熱分解によって化合物中の金属イオンがより容易に重合体中のカルボキシル基と結合しやすいためと推察される。この分解性金属化合物は、100℃から600℃の範囲（特に好ましくは160℃から400℃）に分解温度を有するものが良い。

本発明では、上記のような分解温度を有する金属化合物を分解温度以下の温度で反応せしめる。分解温度以上で反応すると、金属化合物が急激に分解し、カルボキシル基含有重合体と激しく反応するので、反応の制御が難しく、反応によって形成される架橋の強度が大きくなり過ぎ、定着温度の上昇を招くので好ましくない。しかるに、分解温度以下で金属化合物と重合体とを反応させると、金属化合物の一部が徐々に分解して行くので、反応が穏やかに進み、反応の

制御が容易になり、所望の定着性能を有するトナーを安定に生産できる。

分解性の金属化合物でも有機金属系の化合物が重合体との相溶性や分散性に優れ、金属化合物との反応による架橋が重合体中でより均一に進むために、より優れた結果を与える。上記のような分解性の有機金属化合物のうちでも、特に、気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。金属イオンと配位や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジターシャリブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどの $\beta$ -ジケトン類、などがある。

本発明においては、重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめる温度は分解性の金属化合物の分解温度よりも低い（好ましくは50℃以

上)ので、分解性の金属化合物の大部分は前記重合体と反応しない。それゆえ、本発明のトナー中に含有せしめる分解性の金属化合物の量は、過剰に必要であり、また、それは化合物の種類によって異なるものであるが概ね、未反応の金属化合物も含めて、重合体100重量部に対して0.01~20重量部含まれていることが好ましく、0.1~10重量部を用いると、特に優れた結果が得られる。

また、本発明では上記のような重合体を主要樹脂成分とするものであり、必要に応じて他の重合体、樹脂類を混合して使用することができる。混合して使用できる他の樹脂類としては、モノマー成分としてカルボキシル基を含有しないモノマーからなるビニル系重合体類及びモノマー成分としてビニルモノマーを含有しない樹脂類があり、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\beta$ -クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン- $\beta$ -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビ

ニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アタリル酸エステル共重合体、スチレン-メタタリル酸エステル共重合体、スチレン-ロータロルメタタリル酸メチル共重合体、スチレン-アタリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アタリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アタリル酸エステル樹脂、メタタリル酸エステル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブタラール、タルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、などが使用できる。

特に、140℃における熔融粘度が10~10<sup>4</sup>cpsのエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体をトナー中に0.1~5重量部(より好ましくは0.2~3重量部)添加することにより、顔料や磁性微粒子のトナーに対する分散性、相溶性が改善され、感光体表面、クリーニング部材、等に対する悪影響が少なくなった。ここでエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体として適用するものには、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアタリレート共重合体、などがあり、上記共重合体においてはオレフィンモノマーを50モル%~100モル%(より好ましくは60モル%~100モル%)含んでいるものが好ましい。

なお、熔融粘度の測定はBrookfield法を用いここではB型粘度計に少量サンプルアダプターを取付けたものを用いた。

本発明においては任意の適当な顔料や染料が

着色剤として使用できる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染料がある。

さらに本発明のトナーを磁性トナーとする場合には、着色剤としての役割も兼ねて良いが、強磁性元素及びこれらを含む合金、化合物であるマグネサイト、ヘマタイト、フエライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金など従来より磁性材料として知られている磁性物を含有せしめても良い。又荷電制御、展露防止などの目的のために及びその他の目的のために、カーボンブラック、ニグロシン、金属微粒子、コロイド状シリカ粉末、フッ素系樹脂粉末などを添加せしめても良い。

本発明において、カルボキシル基を有する重合体と分解性の金属化合物とを製造工程中で反応せしめるトナーの製造方法としては、カルボキシル基を有する重合体と分解性の金属化合物



とを含むトナー原料をロールミル、ニーダー、エクストルーダー等を用いて溶融混練するとき、反応させた後、微粉砕してトナーとする方法がある。

本発明に従って製造されたトナーは種々の現像法に適用できる。例えば、微気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された高電圧抵抗性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗抵抗性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに記載された方法、フアーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション法などがある。

本発明に係るトナーを使用して紙などの被定着シート上に形成したトナー像は、その表面にオフセット防止用被体を供給しない定着ローラーを使用した場合にもトナーのオフセット現象を発生することなく熱ローラーで定着を行なうことができる。定着ローラーとしては、その表面を例えばテフロン（<sup>テ</sup>フロン社製）、フルオ

ン（ICI社製）及びケル-P（3M社製）などの弗素系樹脂或いはシリコンゴム、シリコン樹脂で形成した平滑な面を有するものや場合によっては金属表面を有するものが使用できる。（実施例1）

キシレン90重量部をセパラブルフラスコに入れ、さらに、ステレン75重量部、アクリル酸ブチル20重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部を加え、気相を窒素ガスで置換した後80℃に保ち、キシレン10重量部に過酸化ベンゾイル1.2重量部を溶解したものを添加し、10時間攪拌を続けた。その後、95℃まで昇温して3時間保ち、重合を完結した。冷却後、多量のメタノール中に重合溶液を注いで沈殿物を濾別し、50℃で充分乾燥した。得られた重合体の $M_w/M_n$ は2.7で、 $M_w$ は235000であった。

上記重合体100重量部、アセチルアセトン鉄(III)（分解温度、310℃）0.6重量部、マグネサイト60重量部をロールミル上で150℃で30

分間溶融混練した。冷却後、エアージェット型の粉砕機で微粉砕し、風力分級で5〜20μの粒子を選別してトナーとした。トナーのメルトインデックスは125℃・10gの条件下で、

0.84g/10minであった。このトナー100重量部に親水性コロイダルシリカ0.5重量部を外添し現像剤とし、市販複写機（商品名、NP-400R<sup>®</sup>、キャノン社製）を用いて評価した。上記現像剤の最低定着温度は150℃であり、オフセット現象は150℃から210℃まで認められなかった。

さらに、定着ローラーの温度を170℃に調整するように設定して、5万枚の連続耐久テストを行なったが、画像反射率は初期から5万枚後まで安定しており、10前後を維持した。5万枚後も定着ローラーへのオフセット現象はなく、感光体ドラム表面等への定着や現像器内での凝集等の問題は発生しなかった。

#### 〔比較例1〕

実施例1でアセチルアセトン鉄(III)を加えない以外は、実施例1と同様にトナーを作製

した。このトナーのメルトインデックス（125℃・10g）は、トナー材料用重合体の値とほぼ等しく、1.596g/10minであった。

最低定着温度は150℃で、実施例1のトナーと同じであったが、温度の上昇と共にオフセットが激しくなり、180℃で定着ローラー表面にはっきりと画像の跡が認められるまでになった。

実施例1と同様に、連続耐久したが、500枚程度で、画像上にオフセット物が定着ローラーから再転写した跡が現われ、1000枚でさらに激しくなったので耐久を中止した。

#### 〔比較例2〕

溶融重合法により、合成されたステレンーアクリル酸ブチル−マレイン酸モノブチル共重合体（モノマー比：75：20：5、 $M_w/M_n=2.8$ 、 $M_w=35000$ ）100重量部に、マグネサイト60重量部とアセチルアセトン鉄(III)1.5重量部を加え、150℃で溶融混練した。粉砕・分級により5〜20μの粒子を選別してトナー

とした。トナーのメルトインデックスは 0.36 g / 10 min. であった。しかしながら、最低定着温度は 180 °C に大きく上昇していた。さらに、このトナーを作るには、カルボキシル基含有重合体とアセチルアセトン鉄との反応を耐オフセット性を示す所まで進行させて後、停止する必要がある。このような性質を示す程度で反応を過不足なく停止することが著しく困難で、再現性に欠け、安定なトナーを生産することができなかった。

一方、実施例 1 で示したように、未反応のカルボキシル基含有重合体の  $M_w/M_n$  が 4 以上（好ましくは 10 以上）で、 $M_w$  が 100,000 以上であると、耐オフセット性をトナーに持たせるにはカルボキシル基含有重合体を分解性の金属化合物と軽度反応させて架橋すれば良く、反応の制御が容易で、定着特性の優れたトナーを安定に生産できる。さらに、 $M_w/M_n > 4$ 、 $M_n > 100,000$  の重合体を分解性の金属化合物との反応で軽く架橋せしめると、分子量分布がよりいっそう広く

なり、最低定着温度を低く抑えたままでもトナーに耐オフセット性を持たせることができる。

#### 〔実施例 2〕

ステレン-メタクリル酸ブタール-アクリル酸共重合体（モノマー比：65：33：2、 $M_w = 174,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ ）100 重量部、ジターシヤリブチルチリチル酸のタロム塩 3 重量部、マグネタイト 60 重量部、ポリエチレンワックス（熔融粘度が 140 °C で 120 センチポイズ）2 重量部を実施例 1 と同様にしてトナーとし、評価した。

耐オフセット性の秀れた、現像性の安定したトナーが得られた。

#### 〔実施例 3〕

ステレン-アクリル酸ブタール-メタクリル酸共重合体（モノマー比：75：15：10、 $M_w = 175,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ ）100 重量部、アセチルアセトンアルミニウム 2 重量部、マグネタイト 60 重量部を実施例 1 とはほぼ同様にトナーに良好な定着性と安定した耐久性を有していた。

#### 〔実施例 4〕

ステレン-メタクリル酸ブタール-マレイン酸モノブタール共重合体（モノマー比：70：15：15、 $M_w = 136,000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ ）100 重量部、ジターシヤリブチルチリチル酸の重鉛塩 5 重量部、カーボンブラック 8 重量部、金属燐塩素酸（商品名：ザボンファーストブラック B、C.I. Acid Black 63、BASF 社製）4 重量部を小量加圧ユードーにて充分熔融混練した。冷却後、微粉砕し、おおよそ 5 ~ 20 μ の粒子を過んでトナーとした。このトナー 10 重量部とキャリアー鉄粉（商品名：BPFV 250/400、日本鉄粉社製）90 重量部とを混合し、現像剤とした。この現像剤を市販の複写機（商品名：NP-5000、キャノン社製）に適用したが、150 °C で定着し、200 °C 以上の温度領域までオフセットは全く認められなかった。また耐久性も非常に優れていた。

出願人      キャノン株式会社

代理人      丸 島 徹 一